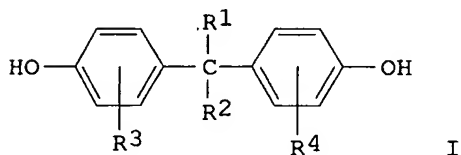


L1 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2003 ACS  
 AN 113:7067 CA  
 TI Resin compositions for optical materials  
 IN Oshima, Kensho; Shida, Yasuhiko  
 PA Tosoh Corp., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C08G081-02  
 ICS G02B001-04; G11B007-24  
 CC 35-8 (Chemistry of Synthetic High Polymers)  
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 01315425	A2	19891220	JP 1988-144800	19880614 <--
PRAI	JP 1988-144800		19880614		
GI					



AB Transparent and heat-resistant resin compns., with low birefringence, comprise hydroxystyrene-arom. vinyl compd. copolymers and arom. polycarbonates linked together through a carbonate bond. The arom. polycarbonates may be prep'd. from I (R1, R2 = H, C1-6 alkyl, Ph; R3, R4 = H, halo, C1-6 alkyl). Thus, 91.3 g bisphenol A was treated with COCl<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-pyridine at room temp., a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> soln. of 60 g 95.8:4.2 styrene-p-vinylphenol copolymer was added, and the mixt. was allowed to react at room temp. to give 143 g copolymer with no.-av. mol. wt. 5.30 .times. 10<sup>4</sup>, which was injection-molded at 250.degree. into a disk with thickness 1.2 mm and diam. 120 mm. The disk showed light transmission 89%, birefringence 7 nm, and heat-distortion temp. 127.degree., vs. 89, 50, and 130.degree., resp., for a com. bisphenol A-based polycarbonate.

ST polycarbonate hydroxystyrene polymer optical material; transparency polycarbonate hydroxystyrene polymer; heat resistance polycarbonate hydroxystyrene polymer; birefringence redn polycarbonate hydroxystyrene polymer

IT Transparent materials  
 (heat-resistant, polycarbonate-grafted polystyrene, with low birefringence)

IT Polycarbonates, preparation  
 RL: PREP (Preparation)  
 (polystyrene-, graft, manuf. of transparent, heat-resistant, with low birefringence, for optical materials)

IT Heat-resistant materials  
 (transparent, polycarbonate-grafted polystyrene, with low birefringence)

IT 117913-94-7P 127211-18-1P  
 RL: PREP (Preparation)  
 (manuf. of transparent, heat-resistant, with low birefringence, for

optical materials)  
24979-73-5P, Styrene-m-vinylphenol copolymer 24979-75-7P,  
Styrene-p-vinylphenol copolymer 127523-21-1P, Alpha-Methylstyrene-p-  
vinylphenol copolymer  
RL: SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)  
(prepn. and grafting of)

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-315425

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 G 81/02  
G 02 B 1/04  
G 11 B 7/24

識別記号

NUV

庁内整理番号

7107-4J  
7102-2H  
Z-8120-5D

⑬ 公開 平成1年(1989)12月20日

Z-8120-5D 審査請求 未請求 請求項の数 6 (全5頁)

⑭ 発明の名称 光学材料用樹脂組成物

⑯ 特 願 昭63-144800

⑰ 出 願 昭63(1988)6月14日

⑱ 発 明 者 大 島 憲 昭 神奈川県海老名市河原口2398番地

⑲ 発 明 者 志 田 康 彦 神奈川県大和市福田4丁目17番地の2

⑳ 出 願 人 東 ソ ー 株 式 会 社 山口県新南陽市大字富田4560番地

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光学材料用樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

1) ヒドロキシスチレンとビニル芳香族化合物との共重合体を芳香族ポリカーボネートとカーボネート結合させて得られた樹脂から成る光学材料用樹脂組成物。

2) 上記ヒドロキシスチレンとビニル芳香族化合物との共重合体において、ヒドロキシスチレンのモル分率が0.01~20%である特許請求の範囲第1項記載の光学材料用樹脂組成物。

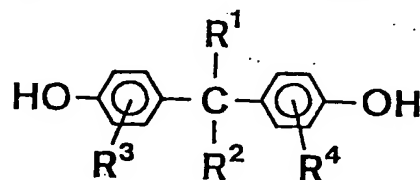
3) 上記芳香族ポリカーボネート50~95重量%に対してヒドロキシスチレンとビニル芳香族化合物の共重合体を50~5重量%反応させることにより得られる特許請求の範囲第1項記載の光学材料用樹脂組成物。

4) 上記ヒドロキシスチレンがo-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレンである特許請求の範囲第1項記

載の光学材料用樹脂組成物。

5) 上記ビニル芳香族化合物がスチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、ハロゲン化スチレンからなる特許請求の範囲第1項記載の光学材料用樹脂組成物。

6) 上記ポリカーボネートが一般式：



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ水素原子、炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基を示し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1~6のアルキル基を示す。)で表される二価フェノールと炭酸エステル形成性誘導体を反応させることにより得られる特許請求の範囲第1項記載の光学材料用樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は光学材料用樹脂に関し、特にデジタルオーディオディスクや光メモリーディスクなどの光学式情報記録ディスク材料に関するものである。  
〔従来の技術〕

記録層あるいは光反射層からなる情報記録層に情報を記録および再生したり、情報記録層に形成された情報を再生するデジタルオーディオディスクや光ディスク、光磁気ディスクの基板として、ガラスや透明な合成樹脂の円板が用いられる。

ガラス基板は透明性、耐熱性、寸法安定性に優れた素材であるが、重く、破壊し易く、製造コストが高いという問題点がある。

一方、合成樹脂基板は、ガラス基板と比較すると成型加工が容易であり、取り扱い中に破損する危険性も少なく、軽量であるばかりでなく、コスト的にもガラス基板より勝っている。一般に、このような合成樹脂（光学材料用樹脂）としては透明であることのほか、成形性および寸法安定性が良く耐熱性、耐湿性、機械的強度に優れているとともに、光学的に均質で複屈折の小さいことが要

求されている。求せられるポリカーボネート樹脂は、耐熱性、耐湿性、耐衝撃性などにおいて優れているものの、複屈折が大きく、ディスクに記録された情報の読取り感度が低下したりエラーが発生しやすいという欠点がある。

以上のように現在に至まで、良好な透明性を持ちながら、耐熱性、耐久性、機械的強度を有し、かつ光学的に均質で複屈折の小さな光学材料用樹脂は見い出されていない。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、上に述べた従来のデジタルオーディオディスクや光メモリーディスク用樹脂として必要とされる耐熱性、耐湿性、機械的強度に優れているとともに、光学的に均質で複屈折の小さな光学材料用樹脂組成物を提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は耐熱性、耐湿性、機械的強度に優れているとともに、光学的に均質で複屈折の小さな光学材料用樹脂を得るべく、鋭意検討を行った。

その結果、特定の構造を有する樹脂組成物が耐

求されている。

このような光学材料用樹脂として、従来からアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、ビスフェノールA系ポリカーボネート樹脂などが知られている。しかしながら、アクリル樹脂は透明性が高く光学的に均質で複屈折は小さいものの、吸湿性が大きいために寸法安定性が不良であり、多湿環境下にて反り、ねじれなどを生ずるという欠点を有しておりまた、耐熱性にも問題を有している。

エポキシ樹脂は、光学及び物理的性質は良好なのであるが、成形性に問題があり、大量生産には適していない。また、ポリスチレン樹脂は加工性に優れ、コストも安い干渉縞が出やすく複屈折が大きくなる欠点がある。

硬質タイプの塩化ビニル樹脂は吸湿性などに優れているが、加工性、耐久性、耐熱性、成形性などの点で劣っている。一方、ビスフェノールA（2, 2-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）プロパン）をホスゲンや炭酸ジフェニル等と反応さ

せる熱性、耐湿性、機械的強度に優れているとともに、光学的に均質で複屈折の小さな特徴を有することを見いだし本発明に到達した。すなわち本発明は、デジタルオーディオディスクや光メモリーディスク用基板として、耐熱性、耐湿性、機械的強度に優れているとともに、光学的に均質で複屈折の小さな光学材料用樹脂がヒドロキシスチレンとビニル芳香族化合物との重合体をカーボネート結合により芳香族カーボネートに結合させ得られる光学材料用樹脂組成物に関するものである。

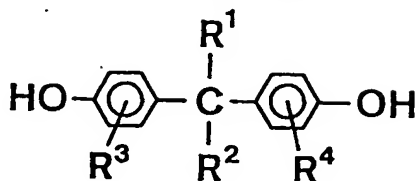
本発明におけるヒドロキシスチレンはo-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレンおよびp-ヒドロキシスチレンから選択される。

また、本発明に使用するビニル芳香族化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンおよびハロゲン化スチレンを挙げることができる。

上記のヒドロキシスチレンとビニル芳香族化合物との共重合は、既知の文献に従いアゾイソプロピロニトリル等の通常の重合開始剤を用いて合成で

きる。

本発明で用いる芳香族ポリカーボネートは二価フェノール、好ましくは一般式：



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  はそれぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基を示し、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～6のアルキル基を示す。)で表される二価フェノールと炭酸エステル形成性誘導体を反応させることにより得られる。

この様な二価フェノールとしては、例えば、ビス-(4'-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)イソヘキサン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、3,3-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、4,4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチルフェニル)プロパン、1-フェニル-1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-フェニル-1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタンを挙げることができる。

また同じく炭酸エステル形成性化合物としては、例えばホスゲンや、ジフェニルカーボネート、ジ

ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物などが用いられ、また溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼン、キシレン等が用いられる。さらに、重縮合反応を促進するために、トリエチルアミンのような第三級アンモニウム塩などの触媒を添加して反応を行うことが望ましい。また、必要に応じて亜硫酸ナトリウム、ハイドロサルファイド等の酸化防止剤を少量添加しても良い。

前述の芳香族ポリカーボネートとヒドロキシステレンおよびビニル芳香族共重合体との反応生成物は、ビスフェノールAからポリカーボネートを製造する際に用いられている公知の方法、例えば二価フェノールとホスゲンとの直接反応、あるいは二価フェノールとビスアリールカーボネートとのエステル交換反応などにより芳香族ポリカーボネートを合成した後に、反応系にヒドロキシステレンおよびビニル芳香族化合物共重合体を加えヒドロキシステレン部位とポリカーボネートのクロロホーマート末端部との縮合反応を行うことにより得られる。

前者の二価フェノールとホスゲンとの直接反応法においては、通常酸結合剤および溶媒の存在下において、前述の反応を行う。

酸結合剤としては、例えばピリジンや、水酸化

ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物などが用いられ、また溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼン、キシレン等が用いられる。さらに、重縮合反応を促進するために、トリエチルアミンのような第三級アンモニウム塩などの触媒を添加して反応を行うことが望ましい。また、必要に応じて亜硫酸ナトリウム、ハイドロサルファイド等の酸化防止剤を少量添加しても良い。

反応温度は、通常0～150℃、好ましくは5～40℃の範囲の温度で行われる。反応時間は反応温度によって左右されるが、通常0.5分～10時間、好ましくは1分～2時間である。また、反応中は、反応系のpHを10以上に保持することが望ましい。

本発明におけるヒドロキシステレンとビニル芳香族化合物の共重合体において、ヒドロキシステレンのモル分率は0.01～20%が好ましい。

ヒドロキシステレンのモル分率が0.01%未満ではポリカーボネートのクロロホーマート末端

部との縮合反応がほとんど進行せず、20%を超えると反応生成物が高分子量になり過ぎてしまい光学材料用樹脂として使用出来ない。

また、本発明の樹脂組成物は前述のヒドロキシスチレンとビニル芳香族化合物共重合体を5～50重量%の範囲でポリカーボネートに反応させる必要がある。すなわち、5重量%未満であると光学的均質性を保持する上で支障をきたし、50重量%を超えると機械的性質の低下が著しくなるため好ましくない。

本発明の樹脂組成物の分子量は数平均分子量にして10000～200000のものが好ましい。

すなわち、10000未満であると機械的物性および耐熱性の面で好ましくなく、また200000を超えると、光学的歪みの小さい成形材料として供される上で支障をきたす。

本発明の樹脂材料を成形して基板を得るに際しての成形方法としては射出成形、圧縮成形等が挙げられるが、これらの成形法のうち、生産性の点から射出成形が最も好ましい。

#### 熱変形試験装置にて測定

##### 製造例1

500mlフラスコにスチレン62.4g (0.6mol)、p-ビニルフェノール8g (0.07mol) およびアソイソプロピロニトリル0.1gを加え、60℃で25時間重合させた。反応終了後、生成物をメチルエチルケトン500mlで希釈した後、ヘキサン中に投入して共重合体を回収した。

このようにして得られた共重合体についてGPC測定を行ったところ、数平均分子量はポリスチレン換算値で $1.5 \times 10^4$ であった。また、 $^1\text{H}$ -および $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルからこの共重合体はp-ビニルフェノール由来の繰返し単位の含有割合が4.2mol%であることがわかった。

##### 製造例2

p-ビニルフェノールに代えてm-ビニルフェノール8g (0.07mol)を用いたこと以外は製造例1と同様に反応を行いスチレンとの共重

合体を製造した。前記成形法においては、前記縮合物をそのまま成形しても良いが、必要に応じ、該縮合物に各種の成分、例えば着色や透明性の劣化を防止するための亜リン酸エステル類、メルトインデックス値を増大させるための可塑剤などを配合して成形しても良いし、また、本発明の縮合物の特性を損わない範囲で他の樹脂を配合して成形しても良い。  
[実施例]

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

なお、実施例において得られる諸物性は下記の試験法により測定した。

- (1) 光透過率 : 分光光度計にて500nmの光透過率を測定
- (2) 複屈折 : 日本工学(株)製偏光顕微鏡にセナルモンコンベンセータをつけて光ディスク基板の直径80mmの部分を測定
- (3) 熱変形温度 : ASTM-D-648に従い

合体を製造した。

この共重合体を製造例1と同様に分析した結果、数平均分子量が $1.3 \times 10^4$ 、m-ビニルフェノール由来の繰返し単位の含有割合が5.5mol%であることがわかった。

##### 製造例3

スチレンに代えて $\alpha$ -メチルスチレン70.9g (0.6mol)を用いたこと以外は製造例1と同様に反応を行いp-ビニルフェノールとの共重合体を製造した。

この共重合体を製造例1と同様に分析した結果、数平均分子量が $1.1 \times 10^4$ 、p-ビニルフェノール由来の繰返し単位の含有割合が2.4mol%であることがわかった。

##### 実施例1

1000mlのフラスコに2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン91.3g (0.4mol)を塩化メチレン500mlおよびピリジン200mlに溶解させ、ホスゲンガスを1000ml/分の供給割合で15分吹き込み室温

で1時間攪拌した。その後、製造例1で合成したp-ヒドロキシスチレンとスチレンの共重合体60gを塩化メチレン200mlに溶解した溶液を加え、室温で1時間反応した。反応終了後、反応生成物を塩化メチレン500mlで希釈し1N塩酸と水で洗浄し、5000mlのメタノール中に投入して共重合体を回収した。

得られた共重合体を真空下40℃にて乾燥したところ、収量は143gであった。

得られた重合体についてGPC測定を行ったところ、数平均分子量はポリスチレン換算値で $5.30 \times 10^4$ であった。

この共重合体をシリンダー温度250℃、金型温度120℃の条件下で厚さ1.2mm、直径120mmの円盤に射出成形した。得られた射出成形板の光透過率、複屈折および熱変形温度の結果を表1に示す。

#### 実施例2

2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパンに代えて1-フェニル-1, 1-ビス

ころ、数平均分子量はポリスチレン換算値で $6.83 \times 10^4$ であった。

この共重合体をシリンダー温度250℃、金型温度120℃の条件下で厚さ1.2mm、直径120mmの円盤に射出成形した。得られた射出成形板の光透過率、複屈折および熱変形温度の結果を表1に示す。

#### 比較例

2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパンを原料とする市販のポリカーボネート樹脂を実施例1と同様の条件で射出成形した。得られた射出成形板の光透過率、複屈折および熱変形温度の結果を表1に示す。

表1

	光透過率 (%)	複屈折 (nm)	熱変形温度 (℃)
実施例1	89	7	127
実施例2	90	6	148
実施例3	90	6	125
比較例	89	50	130

(4'-ヒドロキシフェニル)エタン116g(0.4mol)を用いたこと以外は実施例1と同様にポリカーボネートを合成した後に、製造例2で合成したm-ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体61gを塩化メチレン200mlに溶解した溶液を加え、室温で1時間反応させた。その後、実施例1と同様に生成したところ収量は152gであった。

得られた重合体についてGPC測定を行ったところ、数平均分子量はポリスチレン換算値で $7.10 \times 10^4$ であった。

この共重合体を実施例1と同様の条件で射出成形した。得られた射出成形板の光透過率、複屈折および熱変形温度の結果を表1に示す。

#### 実施例3

製造例1で合成した共重合体に代えて製造例3で合成したp-ビニルフェノールと $\alpha$ -メチルスチレンの共重合体62gを用いた以外は実施例1と同様に反応を行い反応生成物143gを得た。

得られた重合体についてGPC測定を行ったと

#### 【発明の効果】

このようにして得られた本発明の縮合物は透明性、耐熱性、機械的強度に優れるとともに、光学的に均質で複屈折が小さいという特徴を有しており、光学材料用樹脂として極めて優れたものである。

特許出願人 東ソー株式会社